Docket No. 245537US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION	NOF: Toshio SHIOBARA, et al.	GAU:				
SERIAL NO: New App	plication	EXAMINER:				
FILED: Herewith	1					
FOR: WAFER	DICING/DIE BONDING SHEET					
	REQUEST FOR PRICE	ORITY				
COMMISSIONER FO						
SIR:						
☐ Full benefit of the provisions of 35 U	filing date of U.S. Application Serial Number U.S.C. §120.	, filed , is claimed pursuant to the				
☐ Full benefit of the §119(e):	filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) <u>Application No.</u>) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. <u>Date Filed</u>				
	any right to priority from any earlier filed applica 55 U.S.C. §119, as noted below.	eations to which they may be entitled pursuant to				
In the matter of the abo	ove-identified application for patent, notice is he	ereby given that the applicants claim as priority:				
COUNTRY Japan	<u>APPLICATION NUMBER</u> 2002-333149	MONTH/DAY/YEAR November 18, 2002				
Certified copies of the are submitted h	corresponding Convention Application(s) nerewith					
	ted prior to payment of the Final Fee					
-	rior application Serial No. filed					
Receipt of the	I to the International Bureau in PCT Application certified copies by the International Bureau in a as evidenced by the attached PCT/IB/304.	n Number a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been				
☐ (A) Applicatio	n Serial No.(s) were filed in prior application Se	erial No. filed ; and				
☐ (B) Application	n Serial No.(s)					
☐ are subn	nitted herewith					
☐ will be s	submitted prior to payment of the Final Fee					
		Respectfully Submitted,				
		OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.				
		Norman F. Oblon				
Customer Number		Registration No. 24,618				
.22850		C. Irvin VoCleiland				
Tel. (703) 413-3000 Fax. (703) 413-2220 (OSMMN 05/03)		Registration Number 21,124				

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月18日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-333149

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 3 3 3 1 4 9]

出 願 人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社



2003年

井。

8月22日

型配

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 【書類名】 特許願

【整理番号】 14404

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09J177/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工

業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工

業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 市六 信広

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工

業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 秋葉 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工

業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 吉野 正親

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】

100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】

100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003207

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウエハダイシング・ダイボンドシート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、その上に形成された接着剤層と、この接着剤層を保護する保護材とを備え、該接着剤層がフェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤とを必須成分として含み、フェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂に対するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との合計が重量比で0.1~3である接着剤組成物からなることを特徴とするウエハダイシング・ダイボンドシート。

【請求項2】 接着剤組成物が、下記構造式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有し、ジアミン又はモノアミン成分としてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミン又はモノアミンを用いて製造された、ポリイミド骨格中又はポリイミド骨格の末端にフェノール性水酸基を有するポリイミド系樹脂と、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤を必須成分として含む耐熱性ポリイミド系樹脂組成物である請求項1記載のウエハダイシング・ダイボンドシート。

【化1】

(式中、X は下記式に示される 4 価の有機基の 1 種又は 2 種以上、Y は下記式で示されるフェノール性水酸基を有するジアミン残基(Y_1)の 1 種又は 2 種以上と芳香族ジアミン残基(Y_2)の 1 種又は 2 種以上からなる 2 価の有機基、Z は下記式で示されるシロキサンジアミン残基の 1 種又は 2 種以上であり、 Y_1 /(Y_1+Y_2)はモル比で 0. 0 $1\sim 1$ であり、m、n は自然数で、m/(m+n)は 0. $1\sim 0$. 9 9 であり、1 $0 \leq m+n \leq 5$ 0 0 を満足する数である。)

(式中、kは1~5の自然数であり、Rは水素原子、ハロゲン原子又は置換もし くは非置換の炭素数1~8の1価炭化水素基を示し、互いに同一であっても異な っていてもよい。)

$$Z = -R^{1} - Si - (O - Si)_{L} - R^{1} - R^{2}$$

$$R^{2} = -R^{1} - Si - (O - Si)_{L} - R^{1} - R^{1}$$

(式中、 R^1 は独立に炭素数 $1\sim 8$ のアルキレン基又はアリーレン基であり、 R^2 は互いに同一又は異なり、分岐を有することもある炭素数 $1\sim 8$ のアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。Lは $4\sim 6$ 0の整数を表す。)

【化4】

$$Y_{3}^{-N} \xrightarrow{\bigvee} X \xrightarrow{\bigvee} N \xrightarrow{\bigvee} X \xrightarrow{\bigvee} N - Y_{2} \xrightarrow{\bigvee} X \xrightarrow{\bigvee} N - Z \xrightarrow{\bigvee} X \xrightarrow{\bigvee} N - Y_{3}$$

$$(2)$$

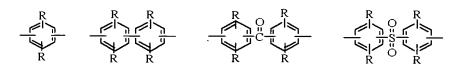
(式中、Xは下記式に示される 4 価の有機基の 1 種又は 2 種以上、 Y_2 は下記式で示される芳香族ジアミン残基の 1 種又は 2 種以上からなる 2 価の有機基、 Y_3 は下記式で示されるフェノール性水酸基を有する芳香族アミン残基の 1 種又は 2 種以上からなる 1 価の有機基であり、Z は下記式で示されるシロキサンジアミン残基の 1 種又は 2 種以上であり、X 配、X には自然数で、X には X になっている X になっている

【化5】

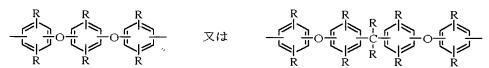
$$X = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\end{array}\end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{$$

(式中、 Y_3 の式中のpは $1 \sim 3$ の自然数である。)

【化6】







(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の炭素数1~8の1価炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なっていてもよい。)

【化7】

$$Z = -R^{1} - S_{i} - (O - S_{i})_{L} - R^{1} - R^{1}$$

(式中、 R^1 は独立に炭素数 $1\sim 8$ のアルキレン基又はアリーレン基であり、 R^2 は互いに同一又は異なり、分岐を有することもある炭素数 $1\sim 8$ のアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。Lは $4\sim 6$ 0の整数を表す。)

【請求項3】 接着剤組成物がシランカップリング剤を含有する請求項1又は2記載のウエハダイシング・ダイボンドシート。

【発明の詳細な説明】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウエハ等をダイシングし、更にリードフレーム等に接着する工程で使用されるダイシング・ダイボンドシートに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、半導体装置を製造する際には、大径のシリコンウエハをダイシングテー

プで固定し、ダイシングすることで半導体チップに切断し、次いでこのチップを ダイシングテープより剥離・取り出し、リードフレーム上に硬化性の液状接着剤 等で接着固定し、製造される。

[0003]

最近では、工程の簡略化、液状接着剤による流動成分による半導体部品の汚染等により、このダイシングテープの粘着層とダイボンド剤を兼ね備えた粘接着シートからなるダイシング・ダイボンドシートが望まれている。このダイシング・ダイボンドシートは、初期においてはダイシングに耐え、またダイボンド時には取り出されたチップに付着可能な粘着力(固定)が必要であり、更にダイボンド工程ではリードフレームに強固に接着する必要がある。

[0004]

このダイシング・ダイボンドシートの接着剤として、特開平9-67558号 公報にはポリイミド系樹脂が提案されている。しかし、これらの樹脂ではTgが高く、高弾性率であるため、半導体部品の接着基材間の熱的な応力を緩和することが不十分であり、信頼性向上の面から、応力緩和可能な低弾性率を有する接着 剤組成物からなるダイシング・ダイボンドシートが要求されてきている。

[0005]

一方、ダイ接着用或いはリードフレーム接着用に耐熱性の優れたポリイミド系 樹脂を用いたフィルム接着剤が提案されている。従来のポリイミド系接着剤は熱 可塑性のものがほとんどであり、最近の鉛フリー半田を使用した場合、高温時接 着が低下する問題が指摘されている。このため、半田付け時などの高温でも接着 が低下せず、かつ弾性率の低いダイ接着剤が要望されている。

[0006]

特許第3221756号公報には、フェノール性水酸基を有するポリイミドシリコーンとエポキシ樹脂との耐熱性接着剤フィルムが提案されているが、フェノール性水酸基は立体的に密な位置に存在するために、エポキシ樹脂との反応が困難で、十分な硬化物性が得られないばかりか、接着強度も高温では不十分なものである。

[0007]

【特許文献1】

特開平9-67558号公報

【特許文献2】

特許第3221756号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の欠点を解消すべく、接着性、耐熱性に優れ、かつ低弾性率な 耐熱性樹脂組成物を用いたダイシング・ダイボンドシートを提供することを目的 とする。

[0009]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、基材と、その上に形成された接着剤層と、この接着剤層を被覆する保護材とを備えたウエハダイシング・ダイボンドシートにおいて、接着剤層としてフェノール性水酸基を含有するポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤とを含む接着剤組成物にて形成することにより、室温下、或いは加熱圧着などで容易にウエハに粘着させることができ、更にダイシングの際にはダイシングテープとして使用することができること、ダイシング後はチップ裏面にダイボンド剤として残存しており、このチップを直接リードフレーム等に接着させることができること、また、このダイシング・ダイボンドシートは耐熱性や接着性が良好で低弾性であることから、ダイボンド後のチップ反りを低減でき、しかも半田リフロー時におけるパッケージのクラックや剥離も大幅に低減できる優れた接着硬化層を形成し得、得られる半導体装置の信頼性を向上させることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

従って、本発明は、基材と、その上に形成された接着剤層と、この接着剤層を 保護する保護材とを備え、該接着剤層がフェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤とを必須成分として含み、フェノール 性水酸基含有ポリイミド系樹脂に対するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との 合計が重量比で 0. 1~3 である接着剤組成物からなることを特徴とするウエハダイシング・ダイボンドシートを提供する。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

この場合、接着剤組成物が、下記構造式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有し、ジアミン又はモノアミン成分としてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミン又はモノアミンを用いて製造された、ポリイミド骨格中又はポリイミド骨格の末端にフェノール性水酸基を有するポリイミド系樹脂と、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤を必須成分として含む耐熱性ポリイミド系樹脂組成物であることが好ましい。

[0012]

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のウエハダイシング・ダイボンドシートは、上述したように、基材と、 その上に形成された接着剤層と、この接着剤層を保護する保護材とを備えたもの であるが、この接着材層はフェノール性水酸基を含有するポリイミド系樹脂、エ ポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤を必須成分として含む接着剤組成物にて形成し たものである。

[0013]

ここで、上記ポリイミド系樹脂としては、下記構造式 (1) 又は (2) で示される繰り返し単位を有し、ジアミン又はモノアミン成分としてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミン又はモノアミンを用いて製造された、ポリイミド骨格中又はポリイミド骨格の末端にフェノール性水酸基を有するポリイミド系樹脂が好ましい。

[0014]

【化8】

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 \\
N & X & N-Y
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix}
N & X & N-Z
\end{bmatrix}$$
(1)

(式中、Xは下記式に示される4価の有機基の1種又は2種以上、Yは下記式で

示されるフェノール性水酸基を有するジアミン残基(Y_1)の1種又は2種以上と芳香族ジアミン残基(Y_2)の1種又は2種以上からなる2価の有機基、Zは下記式で示されるシロキサンジアミン残基の1種又は2種以上であり、 Y_1 /(Y_1+Y_2)はモル比で0.01~1であり、M、M には自然数で、M (M+M)は0.1~0.99であり、M0 を満足する数である。)

[0015]

(式中、kは1~5の自然数であり、Rは水素原子、フッ素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子又は炭素数が1~8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、トリフルオロメチル基、フェニル基などの置換もしくは非置換の1価炭化水素基を示し、各芳香族環に付いている置換基は全て同じでも構わないし、全て異な

っていても構わない。)

[0016]

【化10】

$$Z = -R^{1} - S_{i} - (O - S_{i})_{L} - R^{1} - R^{2}$$

(式中、 R^1 は独立に炭素数 $1\sim 8$ のアルキレン基又はフェニレン基等のアリーレン基であり、 R^2 は互いに同一又は異なり、分岐を有することもある炭素数 $1\sim 8$ のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基等のアリール基を表す。Lは $4\sim 6$ 0の整数を表す。)

 $[0\ 0\ 1\ 7]$

【化11】

$$Y_{3}^{-N} \xrightarrow{X} X \xrightarrow{N} X \xrightarrow{N} X \xrightarrow{N-Y_{2}} X \xrightarrow{N-Y_{2}} X \xrightarrow{N-Z} X \xrightarrow{N-Z} X \xrightarrow{N-Y_{3}} (2)$$

(式中、Xは下記式に示される 4 価の有機基の 1 種又は 2 種以上、 Y_2 は下記式で示される芳香族ジアミン残基の 1 種又は 2 種以上からなる 2 価の有機基、 Y_3 は下記式で示されるフェノール性水酸基を有する芳香族アミン残基の 1 種又は 2 種以上からなる 1 価の有機基であり、Z は下記式で示されるシロキサンジアミン残基の 1 種又は 2 種以上であり、M 、M 、M に自然数で、M (M + M)は M . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M の . M であり、M の . M の . M の . M であり、M の . M であり、M の . M の . M の . M であり、M の . M の . M の . M であり、M の . M の .

[0018]

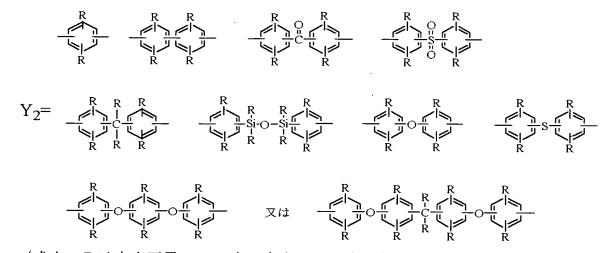


$$X = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \begin{array}{c}$$

(式中、 Y_3 の式中のpは $1 \sim 3$ の自然数である。)

[0019]

【化13】



(式中、Rは水素原子、フッ素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子又は炭素数が 1~8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、トリフルオロメチル基、フ ェニル基などの置換もしくは非置換の1価炭化水素基を示し、各芳香族環に付い ている置換基は全て同じでも構わないし、全て異なっていても構わない。)

[0020]

$$Z = -R^{1} - S_{i} - (O - S_{i})_{L} - R^{1} - R^{2}$$

$$R^{2} - R^{2} - R^{2}$$

(式中、 R^1 は炭素数 $1\sim8$ のアルキレン基又はフェニレン基等のアリーレン基であり、 R^2 は互いに同一又は異なり、分岐を有することもある炭素数 $1\sim8$ のアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基等のアリール基を表す。 L は $4\sim6$ の整数を表す。)

[0021]

本発明のポリイミド骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミドの製造は、あらかじめフェノール性水酸基を有する2官能以上のアミン成分或いはフェノール性水酸基を有する2官能以上のアミン成分とフェノール性水酸基を含有しない2官能以上のアミン成分の混合物、2官能以上の酸無水物成分を反応器に仕込み、溶媒を添加し、加熱することで行う。好ましくは、反応容器中に2官能以上のアミン成分を溶媒に分散又は溶解させ、2官能以上の酸無水物成分を溶媒に溶解又は分散させて低温で滴下撹拌後に加熱することが好ましい。

また、本発明のポリイミド骨格の末端にフェノール性水酸基を有するポリイミドの製造は、フェノール性水酸基を含有しない2官能以上のアミン成分の混合物と2官能以上の酸無水物成分を、アミンに対して酸無水物が過剰の条件で上記と同様に反応させて末端酸無水物官能性のポリアミック酸を生成した後、更にフェノール性水酸基を有するモノアミン(単官能型アミン)と反応させて末端をフェノール性水酸基含有アミン残基で封鎖することにより行うことができる。

[0022]

本発明に使用される2官能以上の酸無水物成分は、特に限定はされないが、好ましくは、ピロメリット酸、3,3',4,4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,3',4'ービフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4ーカルボキシフェニル)スルホン、3,3',4,4'ービフェニルテトラカルボン酸、ビス [4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-メタン、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-エタン、2,2-ビス[

4-(3,4-i)カルボキシフェノキシ)フェニル]ープロパン、ビス(3,4ーiシカルボキシフェニル)ジフルオロメタン、2,2ービス(3,4ーiシカルボキシフェニル)へキサフルオロプロパン、1,3ービス(3,4ーiシカルボキシフェニル)ー1,1,3,3ーテトラメチルシロキサン、ビス [4ー(3,4ーiシカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、ビス(3,4ーiシカルボキシフェニル)エーテルなどのテトラカルボン酸、又はこれらの二無水物、エステルなどの反応性誘導体から選ばれた1種又は2種以上である。

[0023]

本発明のポリイミド系樹脂の製造に使用される2官能以上のアミン成分(i) は、特に限定はされないが、4,4'ージアミノジフェニルメタン、oー、mー 、p-フェニレンジアミン、ビス(4- (3-アミノフェノキシ)フェニル)ス ルホン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジア ミノキシレン、2,4-ジアミノジュレン、ジメチル-4,4'-ジアミノジフ エニル、ジアルキルー4、4'ージアミノジフェニル、ジメトキシー4、4'ー ジアミノジフェニル、ジエトキシー4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4.-ジアミノジフェニルエーテル、4.4 'ージアミノジフェニルスルフォン、3,3'ージアミノジフェニルスルフォン 、4,4'ージアミノベンゾフェノン、3,3'ージアミノベンゾフェノン、1 ,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェ ノキシ) ベンゼン、1, 4ービス(4ーアミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' ービス(4 ーアミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4 ー (4 ーアミノフェノキ シ)フェニル)スルフォン、2,2'ービス(4-(4-アミノフェノキシ)フ ェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)へ キサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル) プロパン、2,2ービス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)へキサフ ルオロプロパン、2, 2ービス(4ー(4ーアミノー2ートリフルオロメチルフ ェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(3-アミ ノー5-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、 2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(

3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4 ーヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2.2-ビス(3-アミノー 4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4、4' -ビス (4-アミノフ ェノキシ) オクタフルオロビフェニル、2.2'-ビス(トリフルオロメチル) ジアミノジフェニル、3,5ージアミノベンゾトリフルオリド、2,5ージアミ ノベンゾトリフルオリド、3,3'ービストリフルオロメチルー4,4'ージア ミノビフェニル、3,3'ービストリフルオロメチルー5,5'ージアミノビフ ェニル、ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノジフェニル、ビス(フッ素化アルキル)-4、4'-ジアミノジフェニル、ジクロロ-4.4'-ジ アミノジフェニル、ジブロモー4, 4'ージアミノジフェニル、ビス (フッ素化 アルコキシ) - 4, 4' - ジアミノジフェニル、ジフェニル - 4, 4' - ジアミ ノジフェニル、4, 4'ービス(4ーアミノテトラフルオロフェノキシ)テトラ フルオロベンゼン、4.4'-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)オ クタフルオロビフェニル、4,4'-ビナフチルアミン、4,4'-ジアミノベ ンズアニリド、4、4'-ジアミノ(N-アルキル)ベンズアニリド等の芳香族 ジアミンが提示でき、これらを2種以上併用することもできる。

[0024]

本発明のポリイミド系樹脂の製造に使用されるフェノール性水酸基を有するアミン成分(ii)は、特に限定はされないが、下記のようなフェノール性水酸基を有する多官能型アミン(ii)-1を例示することができる。

[0025]

$$A = -\frac{R}{c} - O - S - \frac{R}{R}$$

$$A = -\frac{R}{c} - \frac{R}{R} - O - \frac{R}{R}$$

$$A = -\frac{R}{c} - \frac{R}{R} - O - \frac{R}{R}$$

$$A = -\frac{R}{R} - \frac{R}{R} - \frac{R}{$$

(但し、Rは上記の通りであり、nは $1\sim10$ 、特に $1\sim5$ の整数である。A,Bはそれぞれ1種でもよく、2種以上であってもよい。)

[0026]

フェノール性水酸基を有する単官能型アミン(i i) -2 としては、下記の構造を例示することができる。

[0027]

【化16】

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{2}\mathbf{N} & \mathbf{H}_{2}\mathbf{N} & \mathbf{H}_{2}\mathbf{N} \\ \mathbf{R} & \mathbf{R} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{O}\mathbf{H} & \mathbf{H}\mathbf{O} \\ \mathbf{R} & \mathbf{R} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{R} \begin{bmatrix} \mathbf{H}\mathbf{O} \\ \mathbf{R} & \mathbf{R} \end{bmatrix}$$

(但し、Rは上記の通り、pは1~3の整数である。)

[0028]

なお、上記ジアミンは2種以上を併用することもできる。

[0029]

本発明のポリイミド系樹脂には、弾性率や可とう性、及び溶解性を付与するためにシロキサン構造を導入することができる。このポリイミドに使用されるジアミノシロキサン成分(i i i) としては、シロキシジアミン又はジアミノシロキサンを挙げることができる。シロキシジアミンとしては、特に限定されないが、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノブチル)-1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)テトラメチルジシロキサン等が挙げられ、ジアミノシロキサンとしては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

[0030]

【化17】

$$H_2N-R^1-Si(O-Si)_L-R^1-NH_2$$

(但し、 R^1 、 R^2 は上記の通り、Lは4~60の整数である。)

 $[0\ 0\ 3\ 1]$

本発明のポリイミド系樹脂を得る場合、酸無水物成分の全量と、アミン成分の全量は、モル比で1:0.8~1:1.2、特に1:0.95~1:1.05、とりわけ1:0.98~1:1.02、最適には1:1とすることが好ましいが、この場合、アミン成分は、上記2官能以上のアミン成分(i)の使用量P、フェノール性水酸基を有するアミン成分(ii)の使用量Q(多官能型アミン(ii)-1の使用量Q-1、単官能型アミン(ii)-2の使用量Q-2)、ジアミノシロキサン成分(ii)の使用量Sとした場合、アミン成分の全量に対し、Pが0~80モル%、特に0~50モル%、Qが20~99モル%、特に30~90モル%(Q-1が10~99モル%、特に20~99モル%、Q-2が0~20モル%、特に0~10モル%)、Sが1~90モル%、特に10~80モル%とすることが好ましい。

2 官能以上のアミン成分 (i) が少なすぎると、吸水率が増大し、多すぎると、基材に対する接着性が低下する。

[0032]

フェノール性水酸基を有するアミン成分 (i i) が少なすぎると、基材に対する接着性が低下し、多すぎると、弾性率が増大して柔軟性が損なわれる。

[0033]

ジアミノシロキサン成分 (i i i) が少なすぎると、可とう性付与効果に乏しく、多すぎると、透湿性が上昇して耐熱性の低下が生じる場合がある。

[0034]

酸無水物とアミンとの反応には溶媒を使用することができる。この場合、溶媒としては、ポリイミドの溶媒として通常採用される溶解力の大きいN-xチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒や、含酸素溶媒として $\gamma-$ ブチロラクトン、 $\alpha-$ メチル $-\gamma-$ ブチロラクトン、 $\gamma-$ カプロラクトン、 $\alpha-$ メチルーカプロラクトン、 $\alpha-$ メチルーガーガーカーがネートなどのラクトン類が例示でき、この他に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエステル類、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどのケトン類、ブタノール、オクタノール、エチルセロソルブなどのアルコール類、更に鎖状乃至環状のアミド系、尿素系、スルフォキシド系、スルホン系、炭化水素系、ハロゲン系溶媒をポリイミド組成物の安定性に影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

[0035]

アミノ基とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応する際に、前述のフェノール性水酸基を有するジアミンをジアミン/テトラカルボン酸二無水物<1の量比下で反応させることにより製造できる。ここで2種類以上のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させる際には、先にフェノール性水酸基のないジアミンとテ

トラカルボン酸二無水物を前述の溶媒中で反応させてアミック酸オリゴマーを製造する。本ポリイミド系樹脂は酸無水物とアミンの最終的なモル比はほぼ1対1であることから、フェノール性水酸基を有するジアミンを含まないアミック酸オリゴマーは酸無水物リッチであり、末端に酸無水物基を有するオリゴマーとなっている。酸無水物末端のアミック酸オリゴマー溶液を、フェノール性水酸基を有するジアミン中に滴下することにより、滴下した該溶液近傍のジアミン/酸無水物比率が1を超えないようにして、フェノール性水酸基を有するポリイミド系樹脂の前駆体であるフェノール性水酸基を有するポリアミック酸を製造する。

[0036]

引き続き、得られたポリアミック酸溶液を80~250℃、好ましくは120~200℃の温度範囲で昇温することにより、ポリアミック酸のアミド部分の脱水閉環反応を進行させてポリイミド系樹脂溶液を得る。また、無水酢酸/ピリジン混合溶液をポリアミック酸溶液に添加し、ついで得られた溶液を50℃前後に昇温し、イミド化を行うこともできる。

[0037]

溶液中のジアミン/酸無水物比率が1を超えないようにする理由としては、酸無水物がリッチの条件にフェノール性水酸基を有するジアミンを滴下した場合、カルボン酸とアミンの反応によるアミド生成反応の他に、カルボン酸とフェノール性水酸基の反応によるエステル化反応も同時に起こってしまい、三次元で架橋してゲル化してしまう。このゲル化物はエステル結合構造を有するため、高温高湿度条件下で加水分解反応を起こし、低分子化して、耐湿信頼性低下の原因となる。

[0038]

フェノール性水酸基と酸無水物末端のアミック酸オリゴマー溶液のエステル化 反応を防止するために、アミック酸オリゴマーは脱水閉環して、酸無水物末端イミドオリゴマーとすることが好ましい。

[0039]

フェノール性水酸基と酸無水物基との反応によるエステル生成反応を防止する ために、保護基によるフェノール性水酸基のキャップは可能であるが、工程費の 増加、保護基の材料費増加の観点から工業用途では必ずしも推奨されない。

[0040]

本発明の接着剤組成物は、上記ポリイミド系樹脂に加えて、分子中に2個以上のグリシジル基を含有するエポキシ樹脂、及びこのエポキシ樹脂の硬化剤を含有する。

[0041]

本発明で用いる2個以上のグリシジル基を含有するエポキシ樹脂に特に制限は ない。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、フェノ ールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール類のグリシジルエーテル 、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のア ルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタ ル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル、アニリン、イソシアヌール酸等の 窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したものなどのグリシジル型 (メチルグリシジル型も含む)エポキシ樹脂、分子内のオレフィン結合をエポキ シ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチルー3, 4ーエポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2ー(3 , 4-エポキシ)シクロヘキシルー5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロ ヘキサンーmージオキサン等の脂環型エポキシ樹脂、パラキシリレン変性フェノ ール樹脂のグリシジルエーテル、メタキシリレン・パラキシリレン変性フェノー ル樹脂のグリシジルエーテル、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテ ル、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、シクロペ ンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、多環芳香環変性フェノー ル樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエ ーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられ、単独で或いは2種以上混合 して用いることができる。

[0042]

本発明のエポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として働くものであれば特に制限はなく、例えばフェノール系化合物、酸無水物、アミン系化合物等があるが、このうちフェノール系化合物やアミン系化合物が好ましい。フェ

ノール系化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノール下等のフェノール類、又は α ーナフトール、 β ーナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂;フェノール類とジメトキシパラキシレン等から合成されるキシリレン骨格を有するフェノール樹脂;ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノール樹脂;シクロペンタジエン骨格を有するフェノール樹脂;メラミン変性フェノール樹脂;テルペン変性フェノール樹脂;多環芳香族変性フェノール樹脂;キシリレン骨格を有するナフトール樹脂などが挙げられ、これらを単独又は2種類以上混合して用いることができる。アミン系化合物としては保存性等の問題からテトラメチルジアミノフェニルメタン等が好適に利用できる。

[0043]

ここで、エポキシ樹脂Tに対するエポキシ樹脂硬化剤Uと骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド系樹脂Vの総和の化学当量比T/(U+V) は特に制限されないが、 $0.5 \sim 2.0$ の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは $0.7 \sim 1.5$ である。これは、この範囲に抑えることにおいて、それぞれの未反応分を少なく抑え、接着力、吸水量、電気特性等の経時劣化を低下させるのに有効であるからである。

$[0\ 0\ 4\ 4]$

本発明のフェノール性水酸基を有するジアミンの使用量は全ジアミン成分に対して20~99モル%が好ましい。特に好ましくは30~90モル%である。本発明では、フェノール性の水酸基とエポキシ基との反応を利用して硬化反応を行うが、エポキシ樹脂との架橋点が少なすぎると接着性、耐熱性が低下するので好ましくない。

[0045]

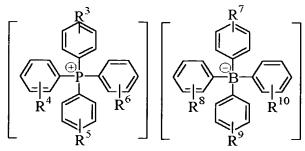
本発明の骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド系樹脂とエポキシ 樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との配合比は適宜選定される。本発明では、フェノー ル性の水酸基とエポキシ基との反応を利用して硬化反応を行うが、エポキシ基が少なすぎると被着体との接着力が十分でなく、また多すぎると過剰分のエポキシ樹脂により弾性率が上昇するため、柔軟な接着剤シートを作成するには不適となる場合が生じる。この点で、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の合計量は、ポリイミド系樹脂100重量部に対して、10~300重量部(即ち、フェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂に対するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との合計が重量比で0.1~3)、好ましくは15~250重量部、より好ましくは15~200重量部である。10重量部未満では十分な架橋が得られないため接着が弱く、300重量部を超えると接着剤層が固くてもろくなってしまう。なお、この場合、エポキシ樹脂の使用量はポリイミド系樹脂100重量部に対して、5~200重量部、特に7~150重量部、とりわけ10~100重量部程度であることが好ましい。

[0046]

本発明の接着剤組成物には、更に硬化触媒を配合することができる。本発明で用いるエポキシ樹脂硬化触媒は特に制限はなく、リン系触媒としてはトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスホニムトリフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートや下記に示すような化合物が挙げられる。

[0047]

【化18】



(式中、R³~R¹⁰は水素原子、フッ素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、又は炭素数が1~8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は炭素数が1~8のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、フェニル基などの置換もしくは非置換の1価炭化水素基で、総ての置換基が同一でも、各々異なっていても構わない。)

[0048]

また、アミン系触媒としては2-メチルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルー4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体などを配合することができ、これらの中から1種又は2種以上を用いることができる。

[0049]

更に、シリコンチップやリードフレームとの接着性を向上させるために、次に示すようなシランカップリング剤を単独で、或いは数種併用し使用することができる。シランカップリング剤としては、3ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、3ー(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、2ー(3,4ーエポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、Nー2ー(アミノエチル)-3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、Nーフェニルー3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシランなどアルコキシシリル基と反応性有機基を同一分子内に有するシランカップリング剤ならいかなるものでも使用可能である。添加量はポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂硬化剤の合計量100重量部あたり0.1~5重量部、望ましくは0.5~3重量部である。0.1重量部未満では十分な接着が得られず、5重量部を超えると接着に関しコストの割には十分な効果が得られない場合がある。

[0050]

本発明にかかるウエハダイシング・ダイボンドシートの接着剤層は、上記のようなフェノール性水酸基を含有するポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、及び硬化触媒とを含む接着剤組成物から形成されている。この接着剤組成物には、必要に応じ、シリコーン変性エポキシ樹脂、シリコーンゴムパウダー、各種熱可塑性樹脂等が添加されていてもよい。

[0051]

本発明の耐熱性樹脂組成物は、配合した後、成分を分離させないために、5分以上、よく撹拌する必要がある。このようにして得られた耐熱性樹脂組成物は、シクロへキサノンやNMPなどの非プロトン性極性溶媒に可溶で、そのままワニ

スとして用いることができる。

[0052]

本発明のウエハダイシング・ダイボンドシートは、基材と、その上に形成された上述の接着剤層と、これを保護する保護材とを有するもので、ウエハダイシング・ダイボンドシートは、テープ状、プリカット状シートなどあらゆる形状をとり得る。

[0053]

上記基材、保護材としては、特に限定されることなく、種々のフィルム、特に好ましくはプラスチックフィルムが用いられる。このような基材、保護材としては、具体的には、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリアラミドフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフイルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が用いられる。また、基材、保護材はこれらフィルムの積層体であってもよい。基材、保護材として使用するプラスチックフィルムは接着剤層から基材、保護材を容易に剥離できるよう基材、保護材の片面に離型材処理が施されたものが望ましい。離型材としてはシリコーン系、フッ素系、ポリオレフィン系、各種ワックス類、アルキッド系などが用いられるが、特にアルキッド系、シリコーン系、フッ素系が耐熱性や剥離の容易さなどから望ましい。

[0054]

基材、保護材の膜厚は、その材質にもよるが、通常は $10 \sim 300 \mu m$ 程度であり、好ましくは $16 \sim 100 \mu m$ 程度である。

[0055]

本発明にかかるウエハダイシング・ダイボンドシートは、上記のような接着剤組成物を基材上に塗布し、塗膜を乾燥した後、保護材を積層することにより得られる。接着剤層の膜厚は、好ましくは $10\sim20~\mu$ m程度である。

[0056]

接着剤層と基材、保護材との剥離力には作業性の面から差がなければならない。これによって一方の基材(保護材)を剥離した接着剤層をシリコンウエハ表面に室温での貼付(いわゆる感圧接着)か、又は温和な加熱・加圧することで接着させ、ダイシングが可能になる。この時の接着力はシリコンウエハに対し、好ましくは100g/25mm以上、特に好ましくは400g/25mm以上である。更に本発明のウエハダイシング・ダイボンドシートの基材と接着剤層との接着力は、前記シリコンウエハに対する接着力よりも小さい値が好ましく、より好ましくは100g/25mm以下である。これによりダイシングされたチップが接着剤層を接着したままピックアップが可能となる。

[0057]

このようにして接着剤層が固着されているICチップをリードフレームに載置し、次いで加熱する。加熱温度は、通常は100~300℃、好ましくは150~250℃であり、加熱時間は、通常は1秒~60分、好ましくは1秒~1分である。このような加熱により、接着剤層中のポリイミド系樹脂を硬化させ、ICチップとリードフレームとを強固に接着することができる。

[0058]

なお、本発明のダイボンドシートは、上記のような使用方法のほか、有機基板 、チップの積層、セラミックス基板への接着等に使用することができる。

[0059]

【発明の効果】

本発明のダイシング・ダイボンドシートは、耐熱性や接着性が良好で低弾性であることからダイボンド後のチップ反りを低減できる。更に半田リフロー時におけるパッケージのクラックや剥離も大幅に低減できる優れた接着硬化層を形成し得る接着用シートを提供し、更に得られる半導体装置の信頼性を向上させることが可能となる。

[0060]

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0061]

[合成例1]

環流冷却器を連結したコック付き $2.5\,\mathrm{m}$ $1.0\,\mathrm{n}$ の水分定量受器、温度計、撹拌器を備えた $1.\mathrm{L}$ のセパラブルフラスコに、ジアミノシロキサン(分子鎖両末端が γ ーアミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン): $\mathrm{KF}-8.0\,1.0$ (信越化学工業社製) $4.4.0.3\,\mathrm{m}$ 重量部、反応溶媒としてシクロヘキサノン $1.0.0\,\mathrm{m}$ 重量部を仕込み、 $8.0\,\mathrm{m}$ で撹拌し、ジアミノシロキサンを分散させた。酸無水物として $6\,\mathrm{FDA}$ (2 、 $2\,\mathrm{-EZ}$ (3 、 $4\,\mathrm{-EZ}$ カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン) $3.8.7.2\,\mathrm{m}$ 重量部の溶液を滴下し、 $8.0\,\mathrm{m}$ で $8\,\mathrm{m}$ で $8\,$

[0062]

次に、下記式に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン(ジアミンー1)17.25重量部と100重量部のシクロヘキサノンを環流冷却器が連結されたコック付き25mlの水分定量受器、温度計、撹拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのポリアミック酸溶液を滴下した。その後トルエン25mlを投入してから温度を上げ、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400重量部のシクロヘキサノン溶液が得られた。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た

[0063]

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 $1780 \,\mathrm{cm}^{-1}$ 及び $1720 \,\mathrm{cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認し、 $3500 \,\mathrm{cm}^{-1}$ にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)にて本樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測定し

たところ、30000であった。熱機械測定によるガラス転移点は115℃であった。

[0064]

ジアミンー1

【化19】

[0065]

「合成例2]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を具備したフラスコ内に3,3',4,4'
ービフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42g(0.10mol)、1,3ービス(3ーアミノプロピル)ー1,1,3,3ーテトラメチルジシロキサン7.46g(0.03mol)及び2,2ービス(4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル)プロパン28.73g(0.07mol)をNーメチルー2ーピロリドン196.8g中、室温で12時間反応させて、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液にトルエン30gを加え、200℃で3時間反応させて、水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去し、ポリイミド樹脂溶液を合成した。反応終了後、得られた溶液の溶媒を留去し、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 $1780 \,\mathrm{cm}^{-1}$ 及び $1720 \,\mathrm{cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認し、 $3500 \,\mathrm{cm}^{-1}$ にフェノール性水酸基に基づく吸収は存在しなかった。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)にて本樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測定したところ、28500であった。熱機械測定によるガラス転移点は110であった。

[0066]

[実施例1]

合成例1で得られたポリイミド樹脂100重量部、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂:EOCN1020(日本化薬社製、エポキシ当量220g/Eq)71.3重量部、フェノールノボラック樹脂:TD2131(大日本インキ社製、フェノール性水酸基当量110g/Eq)27.7重量部、硬化触媒としてトリフェニルホスフィン:TPP(北興化学社製)1重量部、及びシランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を600重量部のシクロへキサノンに溶解し、接着剤用のワニスとした。

[0067]

[実施例2]

合成例1で得られたポリイミド樹脂100重量部、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂:EOCN1020(日本化薬社製、エポキシ当量220g/Eq)71.3重量部、フェノールノボラック樹脂:TD2131(大日本インキ社製、フェノール性水酸基当量110g/Eq)27.7重量部、硬化触媒としてトリフェニルホスフィン:TPP(北興化学社製)1重量部、及びシランカップリング剤として3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン1重量部を600重量部のシクロヘキサノンに溶解し、ポリイミド樹脂組成物を得た。これに銀粉末140重量部、平均粒径30 μ mのシリコーンゴムパウダー50重量部を加え、十分撹拌混合して接着剤用のワニスとした。

[0068]

「比較例1]

合成例2で得られたポリイミド樹脂100重量部、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂:EOCN1020(日本化薬社製、エポキシ当量220g/Eq)71.3重量部、フェノールノボラック樹脂:TD2131(大日本インキ社製、フェノール性水酸基当量110g/Eq)27.7重量部、硬化触媒としてトリフェニルホスフィン:TPP(北興化学社製)1重量部、及びシランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1重量部を600重量部のシクロへキサノンに溶解し、ポリイミド樹脂組成物を得た。これに銀

粉末 140 重量部、平均粒径 30μ mのシリコーンゴムパウダー 50 重量部を加え、十分撹拌混合して接着剤用のワニスとした。

[0069]

[実施例3~7、比較例2~4]

合成例1で得られたポリイミド樹脂100重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂:エピコート828(ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量190g/Eq)、ナフタレン型エポキシ樹脂:HP4032(大日本インキ社製、エポキシ当量150g/Eq)、アラルキルフェノール樹脂:MEH7800(明和化成社製、フェノール性水酸基当量175g/Eq)、テトラエチルジアミノジフェニルメタン:C-300S(日本化薬社製)、硬化触媒としてトリフェニルホスフィン:TPP(北興化学社製)、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート:TPP-K(北興化学社製)及びシランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランKBM803(信越化学工業社製)を表1で示される量配合し、これを600重量部のシクロヘキサノンに溶解し、ポリイミド樹脂組成物を得た。

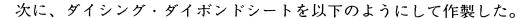
[0070]

【表1】

成分	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
(重量部)	3	4	5	6	7	2	3	4
ポリイミド樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
エピコート828	65	39		40	20	165	3	50
HP4032			40	30				
MEH7800	60		47	71		151	2.5	
C-300S		21			5			
TPP			1	1.3		1.5	0.8	1
TPP-K	3							
КВМ803	1.5	1.5	1	1.2	1	1.6	1	1

[0071]

<ポリイミドフィルム作製及びダイシング・ダイボンドとエポキシ樹脂による封止>



シリコーン剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ 50μ m)に実施例 $1\sim7$ 、比較例 $1\sim4$ で得られたワニス又はポリイミド樹脂組成物を塗布し、乾燥後の接着剤の膜厚が 30μ mとなるようにした。接着剤面は離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムからなる剥離シート(膜厚 30μ m)で保護した三層のダイシング・ダイボンドシートを作製した。

これらのダイシング・ダイボンドシートの剥離シートを取り除き、6 インチ径のシリコンウエハに接着剤層を120 $\mathbb C$ に加熱、加圧下で接着させた。その後、公知の方法で $7\,\mathrm{mm}\times 6\,\mathrm{mm}$ の大きさのチップにダイシングし、このチップ片をピックアップし、リードフレーム(64 ピン、QFP)へダイボンディングを行った。ダイシング工程、ピックアップ工程、及びダイボンド工程は全く問題なく行うことができた。

[0072]

(チッピング度)

各チップサイズにダイシングした際のチッピング具合(チップ切断面のチッピング長さ)を測定した。結果を表2、3に示した。

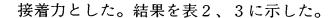
ここで得られたリードフレームを金型に設置し、エポキシ封止材(KMC 2 8 4)を用い、175 $^{\circ}$ $^{\circ}$

この成型したパッケージを175℃で4時間ポストキュアした。このパッケージを85℃/85%RHの環境下で168時間放置した。次いで、260℃のIRリフロー炉を三回通した後、走査型超音波探傷装置でパッケージのクラックの有無、チップ表面での剥離状況を観察した。結果を表2.3に示した。

[0073]

(シリコンウエハ裏面との接着力)

接着剤とシリコンウエハ間の接着力は、120℃の温度に加熱したシリコンウエハの裏面にダイシングシートを1kgに加圧して粘着し、次いで基材を接着剤層から剥離し、該接着剤層面に25mm幅のセロハンテープを粘着した後、セロハンテープとともに接着剤層をシリコンウエハから180度剥離する際の応力を



[0074]

(42アロイとの接着力)

ダイシングシートを $5\,\mathrm{mm}\times5\,\mathrm{mm}$ に切断して基材から剥がし、 $1\,8\,\mathrm{mm}\times1\,8\,\mathrm{mm}$ の $4\,2\,\mathrm{r}$ 口イ試験片の間に挟んで、 $1\,5\,0\,\mathrm{C}$ 、 $6\,\mathrm{k}\,\mathrm{g}\,\mathrm{f}/\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2$ 、 $1\,\mathrm{f}$ 間で圧着した。この圧着した積層体を $8\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、 $1\,5\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、 $2\,0\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、窒素気流中、加熱処理して接着剤層を硬化させ、接着用試験片を製造した。その後、島津社製のオートグラフ引張り試験機を用いて、速度 $2.0\,\mathrm{m}/\mathrm{f}$ のでせん断接着力を測定した。結果を表 $2.3\,\mathrm{cr}$ に、

[0075]

(PCT後の接着強度)

ダイシングシートを $5\,\mathrm{mm}\times5\,\mathrm{mm}$ に切断して基材から剥がし、 $1\,8\,\mathrm{mm}\times1\,8\,\mathrm{mm}$ の $4\,2\,\mathrm{r}$ 口イ試験片の間に挟んで、 $1\,5\,0\,\mathrm{C}$ 、 $6\,\mathrm{k}\,\mathrm{g}\,\mathrm{f}/\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2$ 、 $1\,\mathrm{f}$ 間で圧着した。この圧着した積層体を $8\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、 $1\,5\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、 $2\,0\,0\,\mathrm{C}$ で1時間、窒素気流中、加熱処理して接着剤層を硬化させ、接着用試験片を製造した。その試験片をPCT条件下で $2\,4\,\mathrm{f}$ 時間保持した後、島津社製のオートグラフ引張り試験機を用いて、速度 $2.0\,\mathrm{mm}/\mathrm{f}$ のでせん断接着力を測定した。結果を表 $2.3\,\mathrm{c}$ に示した。

[0076]

【表2】

	実施例	実施例	比較例	
·	1	2	1	
シリコンウエハとの接着力(g/25mm)	890	780	680	
平均チッピング度 (μm)	8.5	9.1	9.7	
接着強度(kg/cm²)	12.5	9.8	5.4	
接着強度(PCT後)(kg/cm²)	10.8	8.2	3.1	
パッケージクラック不良	0/20	0/20	6/20	

注:パッケージクラック不良

パッケージクラックは20個のパッケージを用い、内部クラック及び外部クラックの発生したパッケージ数を表す。

[0077]

【表3】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	3	4	5	6	7	2	3	4
シリコンウエハとの接着力 (g/25mm)	790	920	860	700	680	450	180	700
平均チッピング度 (μm)	8.9	7.9	8.2	9.5	9.3	13.0	12.3	10.0
接着強度 (kg/cm²)	13.0	14.2	13.5	12.0	11.0	10.5	6.3	6.7
PCT 後の接着強度 (kg/cm²)	11.2	13.0	11.6	10.8	10.5	5.8	2.5	3.0
パッケージクラック不良	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	20/20	15/20	20/20

ページ: 1/E

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 基材と、その上に形成された接着剤層と、この接着剤層を保護する保護材とを備え、該接着剤層がフェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤とを必須成分として含み、フェノール性水酸基含有ポリイミド系樹脂に対するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との合計が重量比で0.1~3である接着剤組成物からなることを特徴とするウエハダイシング・ダイボンドシート。

【効果】 本発明のダイシング・ダイボンドシートは、耐熱性や接着性が良好で低弾性であることからダイボンド後のチップ反りを低減できる。更に半田リフロー時におけるパッケージのクラックや剥離も大幅に低減できる優れた接着硬化層を形成し得る接着用シートを提供し、更に得られる半導体装置の信頼性を向上させることが可能となる。

【選択図】 なし

特願2002-333149

出願人履歷情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月11日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社